

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication : 2 738 836  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
21 N° d'enregistrement national : 95 10936  
51 Int Cl<sup>6</sup> : C 09 D 1/00, 5/16, C 09 K 3/18, C 04 B 41/50, C 03 C  
17/23, 17/25, C 01 G 23/047, B 01 J 23/40, 23/10, 23/70

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 15.09.95. 30 Priorité :	71 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.
43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 21.03.97 Bulletin 97/12.	72 Inventeur(s) : CHOPIN THIERRY, MIDUPUIS DOMINIQUE et CEHAUT CORINNE.
56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.	73 Titulaire(s) :
60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :	74 Mandataire :

54 SUBSTRAT A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES A BASE DE DIOXYDE DE TITANE ET DISPERSIONS ORGANIQUES A BASE DE DIOXYDE DE TITANE.

57 L'invention concerne un substrat muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisé et incorporé audit revêtement sous forme de particules obtenu par dépôt d'une dispersion de fines particules monodisperses de dioxyde de titane partiellement cristallisé.  
L'invention concerne également des dispersions inorganiques de particules de dioxyde de titane monodisperses.

FR 2 738 836 - A1



**SUBSTRAT A PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES  
A BASE DE DIOXYDE DE TITANE  
ET DISPERSIONS ORGANIQUES A BASE DE DIOXYDE DE TITANE**

- 5           La présente invention concerne des substrats muni d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane incorporé sous forme de particules ainsi que de nouvelles dispersions à base de particules de dioxyde de titane monodisperses et d'un solvant organique.
- 10           Actuellement, on cherche à protéger les matériaux architecturaux (verres, métaux, céramiques, ...) en leur conférant des propriétés telles que notamment des propriétés anti-UV, anti-salissure, bactéricide, anti-reflet, anti-statique, ....
- Dans le cas des salissures (graisses, suies, résidus organiques, ...), il est connu, par exemple, de déposer sur les substrats un revêtement assurant une dégradation de
- 15   ces salissures par photocatalyse.
- Cette dégradation peut être induite par tout composé générant des radicaux sous l'action de la lumière (effet photocatalytique). Il peut s'agir en particulier du dioxyde de titane qui est déjà employé pour le traitement des substrats architecturaux et surtout les substrats en verre.
- 20           Ainsi, il est connu d'utiliser des solutions de composés du titane ou des dispersions colloïdales de dioxyde de titane pour créer des propriétés photocatalytiques sur les substrats. Cependant, on a constaté que les caractéristiques spécifiques desdites solutions de composés de titane ou dispersions colloïdales de dioxyde de titane utilisées pour traiter le substrat influencent la qualité du revêtement
- 25   photocatalytique. Selon ces caractéristiques spécifiques, la qualité de l'adhésion du revêtement sur le substrat peut également être très variable. Enfin, il arrive, dans le cas où le substrat est du verre, que le revêtement induise un manque de transparence et un flou sur le verre.
- 30           Un but de la présente invention est donc de proposer de nouveaux substrats possédant un revêtement à base de dioxyde de titane présentant de bonnes propriétés photocatalytiques, lesdits revêtements étant durables, transparents et pouvant être préparés industriellement.
- 35           Dans ce but, l'invention concerne un substrat muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisé et incorporé audit revêtement sous forme de particules

obtenu par dépôt d'une dispersion de fines particules monodisperses de dioxyde de titane partiellement cristallisé.

L'invention concerne également une dispersion comprenant des particules de dioxyde de titane monodisperses et au moins un solvant organique, de préférence  
5 présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation pour la formation d'une couche superficielle à propriété photocatalytique de la dispersion précédente par dépôt de cette dernière sur un substrat.

10 L'invention concerne tout d'abord un substrat muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisé et incorporé audit revêtement sous forme de particules obtenu par dépôt d'une dispersion de fines particules monodisperses de dioxyde de titane partiellement cristallisé.

15 Le dioxyde de titane partiellement cristallisé formant le revêtement du substrat est sous forme cristalline anatase, rutile ou sous forme d'un mélange d'anatase et de rutile avec un taux de cristallisation de préférence d'au moins 25 %, notamment d'environ 30 à 80 %. Le taux de cristallisation représente la quantité en poids de  $\text{TiO}_2$  cristallisé par rapport à la quantité en poids totale de  $\text{TiO}_2$  dans le revêtement.

20 De préférence, le dioxyde de titane cristallisé formant le revêtement se présente sous forme de cristallites, c'est-à-dire de monocristaux, ayant une taille moyenne comprise entre 2 et 60 nm, de préférence entre 2 et 50 nm, notamment entre 10 et 40 nm.

25 Le revêtement du substrat selon l'invention est obtenu par le dépôt d'une dispersion de dioxyde de titane présentant des caractéristiques spécifiques. Cette dispersion doit en effet comprendre des particules de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisées et monodisperses.

30 On entend par monodisperses des particules présentant un indice de dispersion d'au plus 0,5, de préférence d'au plus 0,3, l'indice de dispersion étant donné par la formule suivante :

$$I = \frac{\varnothing_{84} - \varnothing_{16}}{2\varnothing_{50}}$$

dans laquelle :

35 -  $\varnothing_{84}$  est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à  $\varnothing_{84}$ .

-  $\varnothing_{16}$  est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à  $\varnothing_{16}$ ,

-  $\varnothing_{50}$  est le diamètre moyen des particules.

5

Les diamètres sont mesurés par microscopie électronique par transmission (MET).

De telles particules monodisperses peuvent être issues d'un procédé de préparation dit par voie humide, c'est-à-dire en solution (thermolyse, thermohydrolyse ou précipitation d'un sel de titane) par opposition aux procédés d'oxydation ou de pyrolyse haute température d'un sel de titane. Il peut s'agir par exemple de particules de dioxyde de titane obtenues par le procédé décrit dans la demande EP-A-0 335 773 de la Demanderesse.

Les particules de dioxyde de titane entrant dans la dispersion utilisée présentent une taille comprise entre 5 et 70 nm en général, de préférence comprise entre 15 et 50 nm. La taille est mesurée par MET.

La nature de la phase cristalline de ces particules de dioxyde de titane est de préférence majoritairement sous forme cristalline anatase. "Majoritairement" signifie que le taux d'anatase des particules de dioxyde de titane de la dispersion selon l'invention est supérieur à 50 % en masse. De préférence, les particules des dispersions utilisées présentent un taux d'anatase supérieur à 80 %.

La dispersion de particules de dioxyde de titane utilisée pour préparer les substrats selon l'invention peut être une dispersion aqueuse ou organique. De préférence, on utilise une dispersion organique.

Quand la dispersion de particules de dioxyde de titane est une dispersion dans un solvant organique, on utilise de préférence un solvant organique présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau. On entend par chaleur latente de vaporisation le nombre de calories nécessaires pour vaporiser 1 g de liquide à la température d'ébullition dudit liquide. La chaleur latente de vaporisation de l'eau à sa température d'ébullition est de 540 cal/g (Handbook of Chemistry and Physics, 75e ed.). Un tel solvant organique peut être choisi parmi les alcools et en particulier les glycols, les esters tels que l'acétate d'éthyle, ...

Quand de telles dispersions organiques sont utilisées, ces dernières peuvent comprendre selon le type de procédé utilisé pour la préparer une teneur en eau d'au plus 10 % en poids, de préférence d'au plus 5 % et encore plus préférentiellement d'au plus 1 %.

Quel que soit le type de dispersion utilisée, aqueuse ou organique, le taux de dioxyde de titane sous forme de particules de la dispersion peut être compris entre 1 g/l et 300 g/l.

De manière avantageuse, on peut également utiliser une dispersion comprenant au moins un composé organométallique à base d'un métal M choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium.

Il peut s'agir de composés organométalliques de formule générale  $M(OR)_4$  dans laquelle M représente le métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium, et R un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylakyle, alcényle ou alcynyle, un radical acétylacétonate ou un de ses dérivés (méthylacétoacétonate, éthylacétoacétate, ...) , une amine ou un de ses dérivés (tri-éthanolamine, diéthanolamine, ...), un glycolate, ...

On préfère utiliser des composés du type titanates ou stanates. Le composé organométallique  $Ti(OC_4H_9)_4$  convient particulièrement en tant que composé organométallique.

Ces composés organométalliques sont en général en solution dans la dispersion utilisée pour revêtir le substrat. Ils peuvent être avantageusement stabilisés par des produits tels que la diéthanolamine (DEA), les dérivés de l'acétylacétone tels que l'éthylacétoacétate, les glycols, ...

La proportion du composé organométallique dans la dispersion utilisée est en général telle que le rapport de la masse de métal M apporté par le composé organométallique sur la masse de Ti apporté par les particules de dioxyde de titane et éventuellement le composé organométallique est compris entre 5 et 95 %.

Afin d'exacerber l'effet photocatalytique du revêtement à base de dioxyde de titane, il est possible d'ajouter au dioxyde de titane des catalyseurs, des additifs permettant d'absorber mieux les U.V., ou de décaler la bande d'absorption vers le visible, ou encore des métaux permettant de doper le dioxyde de titane afin entre autre d'augmenter le nombre de porteurs électroniques.

Selon une première variante, on peut utiliser une dispersion comprenant en outre des additifs sous forme de particules à base de composés métalliques choisis parmi le cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc ou le zirconium. Ces particules sont de taille colloïdale, en général comprise entre 5 et 100 nm. Leur taux dans la dispersion est compris entre 0,1 et 20 % en poids.

Les composés métalliques peuvent être des oxydes ou des sulfures métalliques, tels que  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$  ou  $CdSe_xS_y$  avec x et y compris entre 0 et 1, et  $x+y = 1$ .

Selon une deuxième variante, on peut utiliser une dispersion dont au moins une partie des particules de dioxyde de titane peuvent comprendre dans leur réseau cristallin des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Le



rapport de la masse de ces ions métalliques par rapport à la masse de dioxyde de titane est compris entre 0,01 et 10 %.

5 Selon une troisième variante, on peut utiliser une dispersion dont au moins une partie des particules de dioxyde de titane peuvent être recouvertes au moins en partie d'une couche de sels ou d'oxydes métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Le rapport de la masse de ces métaux par rapport à la masse de dioxyde de titane est compris entre 0,01 et 20 %.

10 Selon une quatrième variante, on peut utiliser une dispersion dont au moins une partie des particules de dioxyde de titane peuvent être recouvertes au moins en partie d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium. Le rapport de la masse de ces métaux par rapport à la masse de dioxyde de titane est compris entre 0,01 et 5 %.

15 Les substrats selon l'invention peuvent être de tous types de substrats architecturaux tels que les céramiques, les métaux, les tuiles, les toits, les sols, les matériaux pour murs internes et externes et en particulier le verre.

20 Le dépôt de la dispersion de dioxyde de titane sur le substrat peut être réalisé par toute technique connue de revêtement de substrat. Il s'agit en général d'enduire le substrat de la dispersion et éventuellement de ses additifs puis de traiter thermiquement le substrat enduit. Il peut s'agir des techniques de dépôt suivantes : pulvérisation, pyrolyse liquide, sol-gel type dipcoating (trempage), spin-coating ou enduction laminaire.

De préférence, le dépôt est réalisé par la méthode sol-gel ou la méthode de pyrolyse liquide

Ces méthodes sont avantageusement suivies d'un traitement thermique.

25 Les substrats selon l'invention sont recouverts d'un revêtement transparent présentant de bonnes propriétés photocatalytiques et d'adhésion.

30 On observe également que le revêtement confère au substrat des propriétés anti-buée, plus particulièrement intéressantes dans le cas du verre. En effet, l'utilisation des dispersions selon l'invention permet de donner aux substrats un caractère hydrophile évitant la formation de buée à sa surface.

L'épaisseur du revêtement du substrat selon l'invention est variable, elle est en général inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 5 et 500 nm.

35 Entre le substrat et le revêtement à base de dioxyde de titane, il est possible de déposer une ou plusieurs autres couches minces à fonction différente ou complémentaire de celle à base de dioxyde de titane. En particulier dans le cas d'un substrat en verre, il est possible de déposer une couche à fonction barrière aux alcalins à base par exemple d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium. Cette couche présente l'intérêt d'éviter la migration des ions sodium dans le revêtement à

base de dioxyde de titane ce qui pourrait conduire à une altération des propriétés photocatalytiques.

5 L'invention concerne également une dispersion comprenant des particules de dioxyde de titane monodisperses et au moins un solvant organique, de préférence présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau.

Les définitions de monodispersité et de chaleur latente sont les mêmes que précédemment.

10 Les particules de telles dispersion peuvent être obtenues par un procédé dit par voie humide conduisant à des dispersions aqueuse de telles particules et qui sont ensuite transférées en milieu organique par tout procédé connu de l'homme du métier, par exemple par des procédés de transfert tels que ceux décrits un peu plus loin.

15 Ces procédés de préparation des particules dits par voie humide présentent l'avantage de conduire à des particules de dioxyde de titane monodisperses comme nous l'avons évoqué précédemment.

Les particules de dioxyde de titane entrant dans la dispersion selon l'invention présentent une taille comprise entre 5 et 70 nm en général, de préférence comprise entre 15 et 50 nm. La taille est mesurée par MET.

20 La nature de la phase cristalline du dioxyde de titane doit être majoritairement sous forme cristalline anatase. "Majoritairement" présente la même signification que précédemment.

Le taux de dioxyde de titane sous forme de particules de la dispersion selon l'invention peut être compris entre 1 g/l et 300 g/l.

25 Le solvant organique peut être choisi parmi les alcools et en particulier les glycols, les esters tels que l'acétate d'éthyle, ...

La dispersion selon l'invention peut comprendre de manière avantageuse au moins un composé organométallique à base d'un métal M choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium.

30 Il peut s'agir de composés organométalliques de formule générale  $M(OR)_4$  dans laquelle M représente le métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium, et R un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylakyle, alcényle ou alcynyle, un radical acétylacétonate ou un de ses dérivés (méthylacétoacétonate, éthylacétoacétate, ...) , une amine ou un de ses dérivés (tri-éthanolamine, diéthanolamine, ...), un glycolate, ...

35 Il s'agit de manière avantageuse de composés du type titanates ou stanates. Le composé organométallique  $Ti(OC_4H_9)_4$  convient particulièrement en tant que composé organométallique.

Ces composés organométalliques sont en général en solution dans la dispersion selon l'invention. Ils peuvent être avantageusement stabilisés par des produits tels que la diéthanolamine (DEA), les dérivés de l'acétylacétone tels que l'éthylacétoacétate, les glycols, ...

5        La proportion du composé organométallique dans la dispersion selon l'invention est telle que le rapport de la masse de métal M apporté par le composé organométallique sur la masse de Ti apporté par les particules de dioxyde de titane et éventuellement le composé organométallique est compris entre 5 et 95 %.

10       La dispersion selon l'invention peut comprendre selon le type de procédé utilisé pour la préparer une teneur en eau d'au plus 10 % en poids, de préférence d'au plus 5 % et encore plus préférentiellement d'au plus 1 %.

15       Selon une première variante, la dispersion selon l'invention peut comprendre en outre des additifs sous forme de particules à base de composés métalliques choisis parmi le cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc ou le zirconium. Ces particules sont de taille colloïdale, en général comprise entre 5 et 100 nm. Leur taux dans la dispersion est compris entre 0,1 et 20 % en poids.

Les composés métalliques peuvent être des oxydes ou des sulfures métalliques, tels que  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{CdSe}_x\text{S}_y$  avec x et y compris entre 0 et 1, et  $x+y = 1$ .

20       Selon une deuxième variante, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions selon l'invention peuvent comprendre dans leur réseau cristallin des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Le rapport de la masse de ces ions métalliques par rapport à la masse de dioxyde de titane  
25       est compris entre 0,01 et 10 %.

30       Selon une troisième variante, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions selon l'invention peuvent être recouvertes au moins en partie d'une couche de sels ou d'oxydes métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Le rapport de la masse de ces métaux par rapport à la  
masse de dioxyde de titane est compris entre 0,01 et 20 %.

35       Selon une quatrième variante, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions selon l'invention peuvent être recouvertes au moins en partie d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium. Le rapport de la masse de ces métaux par rapport à la masse de dioxyde de titane est compris entre 0,01 et 5 %.

La dispersion selon l'invention peut être obtenue par tout procédé permettant de réaliser la mise en suspension de particules de dioxyde de titane dans une phase



organique à partir d'une dispersion aqueuse de dioxyde de titane issue d'une voie humide.

La dispersion peut ainsi être obtenue par mise en contact d'une dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane issue d'une voie humide avec le solvant organique désiré puis chauffage de manière à éliminer l'eau par distillation. Un tel procédé ne peut être mis en oeuvre que dans le cas où le solvant organique choisi présente une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau et est soluble dans l'eau. C'est le cas par exemple de l'éthylène glycol.

La dispersion peut également être obtenue par greffage d'une chaîne hydrophobe à la surface de particules de dioxyde de titane en suspension dans l'eau puis mélange avec un solvant organique non miscible à l'eau de manière à faire migrer les particules de dioxyde de titane dans la phase organique.

Les dispersions aqueuses de dioxyde de titane utilisées comme produit de départ dans ces procédés peuvent être préparées selon l'enseignement de la demande de brevet EP-A-0 335 773.

Lorsque les dispersions selon l'invention comprennent également un composé organométallique, ledit composé est ajouté par mélange d'une solution du composé organométallique et d'une dispersion à base de particules de dioxyde de titane et de solvant organique. On peut, selon la nature du composé organométallique utilisé, ajouter également lors de ce mélange des additifs tels que des co-solvants, des tensio-actifs ou de agents de stabilisation. Le mélange peut également être amélioré par agitation de la dispersion par des ultra-sons.

La solution de composé organométallique ajoutée aux dispersions à base de particules de dioxyde de titane et de solvant organique est en général une solution en phase organique, ladite phase organique pouvant être choisie parmi : l'éthanol, l'isopropanol, l'acétate d'éthyle, ...

Il est possible également d'ajouter les composés organométalliques aux dispersions de dioxyde de titane sous forme pure.

Lorsque la première variante de l'invention est mise en oeuvre, les dispersions comprennent en outre des additifs sous forme de particules à base de composés métalliques choisis parmi le cérium, cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc ou le zirconium. Ces dernières particules peuvent être introduites dans les dispersions par simple mélange avec une dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane issue d'une voie humide puis transfert de toutes les particules de la phase aqueuse en phase organique.

Lorsque la deuxième variante de l'invention est mise en oeuvre, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions comprennent dans leur réseau cristallin des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le

cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Ces dispersions peuvent être obtenues par introduction de sels des ions métalliques lors de la préparation des particules de dioxyde de titane. Ainsi, si les particules de dioxyde de titane sont obtenues par thermohydrolyse d'un composé du titane comme il l'est décrit dans la demande EP-A-0 335 773, il est possible d'ajouter dans le milieu de thermohydrolyse les ions métalliques de manière à introduire les ions dans le réseau cristallin du dioxyde de titane.

Lorsque la troisième variante de l'invention est mise en oeuvre, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions sont recouvertes au moins en partie d'une couche de sels ou d'oxydes métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium. Ces dispersion peuvent être obtenues par précipitation de sels métalliques sur les particules de dioxyde de titane avant mise en milieu organique. Ainsi, lorsque les particules de dioxyde de titane sont encore en milieu aqueux à la suite d'un procédé de préparation par voie humide, on introduit dans la phase aqueuse des sels métalliques et on les fait précipiter de manière à recouvrir au moins en partie les particules de dioxyde de titane.

Lorsque la quatrième variante de l'invention est mise en oeuvre, au moins une partie des particules de dioxyde de titane des dispersions sont recouvertes au moins en partie d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium. Ces dispersions peuvent être obtenues par réduction de sels métalliques sur les particules de dioxyde de titane avant mise en milieu organique. Par exemple, lorsque les particules de dioxyde de titane sont encore en milieu aqueux à la suite d'un procédé de préparation par voie humide, on introduit dans la phase aqueuse des sels métalliques et on les réduit de manière à recouvrir au moins en partie les particules de dioxyde de titane.

L'invention concerne enfin l'utilisation pour la formation d'une couche superficielle à propriété photocatalytique d'une dispersion selon l'invention par dépôt de cette dernière sur un substrat.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

**EXEMPLES****Exemple 1 : préparation d'une dispersion à base de dioxyde de titane et d'éthylène glycol et application sur une surface en verre**

5

**Préparation :**

On prépare une dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane selon l'enseignement de la demande de brevet EP-A-0 335 773. On obtient une dispersion aqueuse comprenant des particules de dioxyde de titane anatase de diamètre 35 nm mesuré par MET et dont l'extrait sec est de 20 % en poids.

10

On mélange 100 parties en masse de cette dispersion à 100 parties d'éthylène glycol. Le mélange est ensuite chauffé à 80°C de manière à éliminer l'eau par distillation ménagée sous pression réduite (100 mbar), puis à 120°C pour éliminer l'eau liée.

15

On obtient une dispersion comprenant des particules de dioxyde de titane et de l'éthylène glycol. L'extrait sec est de 20 % en poids. La taille des particules mesurée dans l'éthylène glycol par MET est de 35 nm. La teneur en eau résiduelle est de 0,7 % en poids par rapport au dioxyde de titane.

**Application :**

20

La dispersion obtenue est déposée sur un substrat en verre de la manière suivante. Le substrat est immergé dans la dispersion définie ci-dessus, puis, il en est extrait de manière à y déposer un film. Le substrat est ensuite traité thermiquement 1 h à 100°C puis environ 3 h à 550°C avec montée en température progressive.

25

On obtient un substrat traité transparent présentant les propriétés suivantes.

- Test photocatalytique : on dépose une trace de doigt sur le verre traité et on laisse ce dernier sous une lampe UVA de puissance 30 mW/cm<sup>2</sup> pendant 3 h. On observe que la trace de doigt disparaît.

30

**Exemple 2 : préparation d'une dispersion à base de dioxyde de titane, d'éthylène glycol et d'un organométallique et application sur une surface en verre.****Préparation :**

35

On dilue la dispersion à base de dioxyde de titane et d'éthylène glycol obtenue à l'exemple 1 de manière à ce que la teneur en dioxyde de titane soit de 10 % en poids.

Puis on ajoute à 10 ml de cette dispersion 200 ml de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  à 0,2 M dans l'éthanol stabilisé par de la diéthanolamine (DEA) avec une mole de DEA pour une mole de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . On agite ensuite aux ultra-sons.

5      Application :

La dispersion obtenue est déposée sur un substrat en verre de la manière suivante. Le substrat est immergé dans la dispersion définie ci-dessus, puis, il en est extrait de manière à y déposer un film. Le substrat est ensuite traité thermiquement 1 h à 100°C puis environ 3 h à 550°C avec montée en température progressive.

10

On obtient un substrat traité transparent présentant les propriétés suivantes.

15      - Test photocatalytique : on dépose une trace de doigt sur le verre traité et on laisse ce dernier sous une lampe UVA de puissance 30 mW/cm<sup>2</sup> pendant 3 h. On observe que la trace de doigt disparaît.

- Test anti-buée 1 : on fait une évaluation qualitative de l'effet anti-buée en réchauffant brusquement le substrat revêtu initialement entreposé au froid ou simplement en soufflant sur le substrat, puis en regardant s'il apparaît de la buée.

20      On constate que le verre traité n'est jamais recouvert de buée contrairement à un substrat en verre témoin non traité.

25      - Test anti-buée 2 : on mesure l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface du verre traité, après avoir laissé le substrat une semaine dans le noir puis 20 min sous un rayonnement UVA.

On constate que, sur le verre traité, l'angle de contact est inférieur à 5°, alors que sur un verre non traité, il est de 40°.



**REVENDICATIONS**

1. Substrat muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriété photocatalytique à base de dioxyde de titane au moins partiellement cristallisé et  
5 incorporé audit revêtement sous forme de particules obtenu par dépôt d'une dispersion de fines particules monodisperses de dioxyde de titane partiellement cristallisé.
2. Substrat selon la revendication 1 caractérisé en ce que les particules de dioxyde sont  
10 issues d'un procédé de préparation dit par voie humide.
3. Substrat selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les particules de dioxyde de titane présentent une taille comprise entre 5 et 70 nm.
4. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce les  
15 particules de dioxyde de titane sont majoritairement sous forme cristalline anatase.
5. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la dispersion de particules de dioxyde de titane est une dispersion aqueuse.
- 20 6. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la dispersion de particules de dioxyde de titane est une dispersion dans un solvant organique, de préférence présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau.
- 25 7. Substrat selon la revendication 6 caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi les alcools et en particulier les glycols, les esters tels que l'acétate d'éthyle, ...
8. Substrat selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la dispersion de  
30 particules de dioxyde de titane présente une teneur en eau d'au plus 10 % en poids par rapport au dioxyde de titane.
9. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la dispersion de particules de dioxyde de titane présente un taux de dioxyde de titane sous forme de particules compris entre 1 g/l et 300 g/l.  
35
10. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé que la dispersion de particules de dioxyde de titane comprend également au moins un

composé organométallique à base d'un métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium.

- 5 11. Substrat selon la revendication 10 caractérisé en ce que le composé organométallique est un composé de formule générale  $M(OR)_4$  dans laquelle M représente le métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium, et R un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylakyle, alcényle, alcynyle, un radical acétylacétonate ou un de ses dérivés, un radical aminé ou un de ses dérivés, un glycolate, ...
- 10 12. Substrat selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que la proportion du composé organométallique est telle que le rapport de la masse de métal M apporté par le composé organométallique sur la masse de Ti apporté par les particules de dioxyde de titane et éventuellement le composé organométallique est compris entre 5 et 95 %.
- 15 13. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la dispersion de particules de dioxyde de titane comprend en outre des additifs sous forme de particules à base de composés métalliques choisis parmi le cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc, le cérium ou le zirconium.
- 20 14. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont dopées dans leur réseau cristallin des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel,
- 25 le vanadium.
- 30 15. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont recouvertes au moins en partie d'un catalyseur, notamment sous la forme d'une couche d'oxydes ou de sels métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium.
- 35 16. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont recouvertes au moins en partie d'un catalyseur, notamment sous la forme d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium.

17. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par pulvérisation, pyrolyse liquide, sol-gel type trempage, spin-coating ou enduction laminaire.
- 5 18. Dispersion caractérisée en ce qu'elle comprend des particules de dioxyde de titane monodisperses et au moins un solvant organique, de préférence présentant une chaleur latente de vaporisation inférieure à celle de l'eau.
- 10 19. Dispersion selon la revendication 18 caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane sont issues d'un procédé par voie humide.
20. Dispersion selon la revendication 18 ou 19 caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane présentent une taille comprise entre 5 et 70 nm.
- 15 21. Dispersion selon l'une quelconque des revendication 18 à 20 caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane sont majoritairement sous forme cristalline anatase.
- 20 22. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 21 caractérisée en ce qu'elle présente un taux de dioxyde de titane sous forme de particules compris entre 1 g/l et 300 g/l.
- 25 23. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 22 caractérisée en ce que le solvant organique est choisi parmi les alcools et en particulier les glycols, les esters tels que l'acétate d'éthyle, ...
- 30 24. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 23 caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un composé organométallique à base d'un métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium.
- 35 25. Dispersion selon la revendication 24 caractérisée en ce que le composé organométallique est un composé de formule générale  $M(OR)_4$  dans laquelle M représente le métal choisi parmi le titane, le silicium, l'étain, le zirconium ou l'aluminium, et R un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylakyle, alcényle, alcynyle, un radical acétylacétonate ou un de ses dérivés, un radical aminé ou un de ses dérivés, le glycolate , ...
26. Dispersion selon la revendication 24 ou 25 caractérisée en ce que la proportion du composé organométallique est telle que le rapport de la masse de métal M apporté par

le composé organométallique sur la masse de Ti apporté par les particules de dioxyde de titane et éventuellement le composé organométallique est compris entre 5 et 95 %.

5 27. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 26 caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en eau d'au plus 10 % en poids par rapport au dioxyde de titane.

10 28. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 27 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des additifs sous forme de particules à base de composés métalliques choisis parmi le cadmium, l'étain, le tungstène, le zinc, le cérium ou le zirconium.

15 29. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 28 caractérisée en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont dopées dans leur réseau cristallin par des ions métalliques choisis parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium.

20 30. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 29 caractérisée en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont recouvertes au moins en partie d'un catalyseur, notamment d'une couche d'oxydes ou de sels métalliques, le métal étant choisi parmi le fer, le cuivre, le ruthénium, le cérium, le molybdène, le bismuth, le tantale, le niobium, le cobalt, le nickel, le vanadium.

25 31. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18 à 30 caractérisée en ce qu'au moins une partie des particules de dioxyde de titane de la dispersion sont recouvertes au moins en partie d'un catalyseur, notamment d'une couche de métal choisi parmi le platine, l'argent ou le rhodium.

30 32. Utilisation pour la formation d'une couche superficielle à propriété photocatalytique d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 19 à 31 par dépôt de cette dernière sur un substrat.



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 520428  
FR 9510936

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 581 216 (ISHIHARA SANGYO KAISHA)  * abrégé * * page 3, alinéa 1 * * page 5, ligne 24-41 * ---	1-9, 17-23,32
A	FR-A-2 681 534 (RHONE-POULENC CHIMIE) * abrégé * -----	1,18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09D C03C C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
28 Mai 1996		Girard, Y
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)